

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-256257

(43)Date of publication of application : 19.09.2000

(51)Int.Cl.

C07C 57/05

B01J 23/28

C07C 51/215

// C07B 61/00

(21)Application number : 11-062163

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.1999

(72)Inventor : TAKAHASHI MAMORU
TO SHINRIN
NIITSUMA HIROSHI

(54) PRODUCTION OF ACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing acrylic acid at high yield by the one-step vapor phase catalytic oxidation of propane.

SOLUTION: When producing acrylic acid by the one-step vapor phase catalytic oxidation of propane in the presence of a metal oxide catalyst containing at least one kind of metals selected from the group consisting of Mo, V, Sb and A (wherein, A is at least one selected from the group consisting of Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni, Fe, Cr and Co) in a content ratio expressed by the formula MoViSbjAk [wherein, (i), (j) and (k) are each 0.001-3.0], the concentration of propane in a feed gas to a reactor is ≥ 2 vol%, the volumetric ratio of (propane: oxygen: diluent gas) which constitute the feed gas is $[1:(0-0.5):(0-49)]$, and the metal oxide catalyst in a reduced state as a result of the reaction is separated from the product gas stream and is reoxidized with oxygen-containing gas before being brought into contact with propane again.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256257

(P2000-256257A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 7 C 57/05		C 0 7 C 57/05	4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/28		B 0 1 J 23/28	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 51/215		C 0 7 C 51/215	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-62163

(22) 出願日 平成11年3月9日 (1999.3.9)

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 高橋 衛

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 屠 新林

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 新妻 裕志

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プロパンの一段の気相接触酸化によりアクリル酸を高収率で製造する方法の提供。

【解決手段】 金属Mo、V、SbおよびA (但しAは、Nb、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、CrおよびCoからなる群から選ばれた一種以上の元素である) を下記組成式 (I) で表される割合で含有する金属酸化物触媒を使用してプロパンの気相接触酸化によりアクリル酸を製造する方法において、反応器への供給ガス中のプロパン濃度が2容量%以上で、該供給ガスを構成する各ガスの体積比が、プロパン：酸素：希釈ガス＝1：0～0.5：0～49であり、且つ反応により生じる還元状態にある金属酸化物触媒を生成物ガス流から分離し、これを再びプロパンと接触させる前に酸素含有ガスで再酸化することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

$$\text{MoV}i\text{Sb}j\text{A}k \quad (I)$$

(式中、i、jおよびkは、いずれも0.001～3.0である)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属Mo、V、SbおよびA（但しAは、Nb、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、CrおよびCoからなる群から選ばれた一種以上の元素である）を下記組成式（I）で表される割合で含有する金属酸化物触媒を使用してプロパンの気相接触酸化によりアクリル酸を製造する方法において、反応器への供給ガス中のプロパン濃度が2容量%以上で、該供給ガスを構成する各ガスの体積比が、プロパン：酸素：希釈ガス＝1：0～0.5：0～49であり、且つ反応により生じる還元状態にある金属酸化物触媒を生成物ガス流から分離し、これを再びプロパンと接触させる前に酸素含有ガスで再酸化することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

MoViSbjAk (I)

（式中、i、jおよびkは、いずれも0.001～3.0である）

【請求項2】 生成ガス流からアクリル酸等を分離した後、未反応のプロパンを含むガス状物質を再度反応器に供給する請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロパンの気相接触酸化によるアクリル酸の製法に関するものである。

【0002】

【従来技術】 一般にアクリル酸は、触媒の存在下にプロピレンと分子状酸素を接触反応させてアクロレインを製造し、さらにこれを分子状酸素と接触反応させる二段酸化により製造されている。一方、近年プロパンとプロピレンの価格差等の理由で、プロパンを出発原料として一段階でアクリル酸を製造する方法が検討されており、その際に使用される触媒に関する提案が多数なされている。代表例としては、[V、P、Te]系の触媒[キャタリス ツデー (Catal. Today)、13, 679 (1992)]、AgBiVMoO (特開平2-83348号公報)、BiMo12V5Nb0.5SbKOn (USP第5198580号) および[Mo、Te、V、Nb]系の触媒(特開平6-279351号公報)等が挙げられる。本発明者らは[Mo、Sb、V、Nb]系触媒(特開平9-316023公報、特開平10-230164公報等)を報告している。しかしながら、上記の方法はいずれも目的とするアクリル酸への選択率が低く、アルカンの気相接触酸化によるアクリル酸製造において、効率よくアクリル酸を製造することが出来なかった。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、プロパンの気相接触酸化によりアクリル酸を製造する方法を鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、金属Mo、V、SbおよびA（但しAは、N

b、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、CrおよびCoからなる群から選ばれた一種以上の元素である）を下記組成式（I）で表される割合で含有する金属酸化物触媒を使用してプロパンの気相接触酸化によりアクリル酸を製造する方法において、反応器への供給ガス中のプロパン濃度が2容量%以上で、該供給ガスを構成する各ガスの体積比が、プロパン：酸素：希釈ガス＝1：0～0.5：0～49であり、且つ反応により生じる還元状態にある金属酸化物触媒を生成物ガス流から分離し、これを再びプロパンと接触させる前に酸素含有ガスで再酸化することを特徴とするアクリル酸の製造方法である。

MoViSbjAk (I)

（式中、i、jおよびkは、いずれも0.001～3.0である）

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0004】

【発明の実施の形態】 本発明に使用される金属酸化物触媒は、金属Mo、V、SbおよびA（但しAは、Nb、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、CrおよびCoからなる群から選ばれた一種以上の元素である）および分子状酸素からなり、上記の金属の含有割合が次式の組成式で表される金属酸化物である。

MoViSbjAk (I)

（式中、i、jおよびkは、いずれも0.001～3.0である）

上記Aのうち好ましい金属は、NbおよびTaである。また、より好ましいi、jおよびkは0.01～0.5である。上記金属酸化物において、Moを1とした場合のVの割合が、3を越えると燃焼反応の割合が大きくなる。Moを1とした場合のSbの割合が、3を越えるとプロパンの転化率が低下する。また、Moを1とした場合のAの割合が、3を越えると転化率および反応物におけるアクリル酸の割合すなわち選択率のいずれもが低下する。Moを1とした場合のV、SbおよびAの割合が、それぞれ0.001未満であると、いずれの場合にもプロパンの転化率およびアクリル酸選択率に劣る。

【0005】 上記の酸化物触媒は、公知の方法で製造できる。すなわち、以下に挙げるようなモリブデン化合物、バナジウム化合物、アンチモン化合物および金属A化合物を使用して、それらを水またはアルコール等の溶剤に溶解または分散させて混合した後、蒸発乾固または噴霧乾燥等の方法により溶剤を除去し、得られた固形分を300～700℃の温度で焼成する方法である。必要に応じて、金属化合物の上記水溶液または分散液等に、塩化水素または硝酸等の酸化合物および過酸化水素等の酸化剤を添加しても良い。また、機械的強度、磨耗損失を低く保つ目的で、金属化合物の上記水溶液または分散液等にシリカ、またはアルミナ等の造粒補助材を添加してもよい。焼成の雰囲気は、窒素およびアルゴン等の不活性ガス気流中または空気および分子状酸素等の酸素含

有気流中が好ましく、好ましい焼成時間は、1～20時間である。金属化合物としては、酸化物、塩化物、水酸化物、硝酸塩またはアルコキシド等を用いることができ、好ましい具体例は以下のとおりである。

Mo：モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデン

V：酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム

Sb：塩化アンチモン、酢酸アンチモン、三酸化アンチモン

Nb：ニオブ酸、萆酸水素ニオブ、酸化ニオブ、塩化ニオブ

Ta：タンタル酸、酸化タンタル、塩化タンタル、タンタルエトキシド

Sn：酸化スズ、水酸化スズ、塩化第一スズ、塩化第二スズ、萆酸スズ

W：酸化タングステン、タングステン酸、塩化タングステン、パラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム

Ti：萆酸チタンアンモニウム、チタンブトキシド、塩化チタン

Ni：硝酸ニッケル、萆酸ニッケル、塩化ニッケル

Fe：硝酸鉄、塩化第二鉄、水酸化鉄

Cr：硝酸クロム、塩化クロム、酸化クロム

Co：硝酸コバルト、酢酸コバルト、水酸化コバルト、塩化コバルト

【0006】本発明においては、上記のようにして得られた複合酸化物触媒を用いてプロパンを気相接触酸化させアクリル酸を製造する方法である。酸化状態にある触媒層に供給される原料ガス中の分子状酸素量を、触媒層内での反応により消費されるプロパンの総量に対して必要な化学量論量よりも少なくする。プロパンの酸化に使用し、還元状態になった触媒を生成物流から分離し、プロパンと再度接触させる前に酸化性雰囲気中250～500℃に加熱することで酸化状態に活性化させる。プロパンをアクリル酸に転化するのに必要な酸素の化学量論量は、転化されるプロパン1モルに対し2モルの酸素であるが、本発明の場合、供給ガス中の分子状酸素の量は、プロパン1モルに対し、分子状酸素0.5モル以下であり、好ましくは0.1モル以下である。プロパンからのアクリル酸への選択率を高く保つには、上記のように分子状酸素が少ない方が良く、その際、プロパンの酸化反応により触媒が過剰に還元されないように制御するのが望ましい。上記の方法は、通常、以下のような工程により実施される。

(工程1) 酸化状態にある触媒とプロパンを350℃～500℃の温度条件下で接触させ、酸化反応を行う。プロパンの濃度は、2モル%～100モル%であり、好ましくは、3モル%～30モル%である。プロパンに対する分子状酸素ガスのモル比は0.5以下、好ましくは0.1以下である。残部の不活性ガスとしては、窒素、

二酸化炭素、水蒸気などであるが、特に水蒸気はアクリル酸の収率を向上させる効果があるため、プロパンに対する水蒸気のモル比は0.5以上使用するのが好ましい。使用される触媒の形状は通常流動層触媒としての利用に適している20～200μm程度の粒径のものを使用するのが好ましい。酸化反応器中での原料ガスと触媒との接触時間は、好ましくは0.1～30秒である。

(工程2) 工程1から排出する触媒および反応生成ガスを分離し、還元された触媒を再循環固相反応器の再生領域に輸送し、反応により得られたアクリル酸、プロピレン、および未反応のプロパンを含む排出ガスを回収する。

(工程3) 工程2によって分離した還元状態の触媒を250℃～500℃の温度条件下、分子状酸素を含有したガスと接触させ、酸化状態に再活性化させる。再生領域中での触媒の滞留時間は、2秒～10分間で、分子状酸素含有ガスの接触時間は2秒～30秒である。

(工程4) 工程3で酸化再活性化された触媒を反応領域に再循環させる。上記工程の反応器圧力は、大気圧～1MPaで用いられる。

【0007】工程2において回収した排出ガスからアクリル酸を分離した後、プロピレンおよびプロパンを含むガスを再び気相接触反応装置に導入し、酸化反応の原料として使用することにより、アクリル酸製造収率を向上させることが出来る。再度酸化反応に使用するプロピレン及びプロパンを含むガスは、不足分の原料であるプロパンを加えて、そのまま再度気相酸化に使用することもできるが、その際、不活性ガスとして使用したガス、あるいは、反応により生成したガスである、窒素、水蒸気、二酸化炭素、一酸化炭素などの蓄積を避ける為に、再度反応器に供給するガスの割合を調節するのが好ましい。また、上記ガスの蓄積を避ける為に、上記ガスの一部または全量を選択的に分離・除去することにより、プロピレン及びプロパンを濃縮または回収し、再度反応器に供給する方法が好ましい。上記ガスの分離・除去する方法としては、例えば、圧力スイング吸着ユニットや、有機分離膜、無機分離膜を使用したガス分離装置が挙げられる。回収したプロパンおよびプロピレンを再度気相酸化する際に使用される反応装置は、同一の装置でもよく、あるいは、別途設置された装置でもよい。

【0008】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

【参考例1】3000mlのガラス製フラスコ内の蒸留水1300ml中にメタバナジン酸アンモニウム61.5gを加え、攪拌下で加熱溶解させた後、三酸化アンチモン63.5gおよびモリブデン酸アンモニウム305.0gを加えた。さらに、上記フラスコ内に大量の窒素ガスを流通させて十分に窒素置換した。上記成分からなる混合物を十分に攪拌させながら、該液中に空気を500ml/分の流量で吹き込みかつ92℃に昇温して

6. 5時間反応させた。得られた青いコロイド分散液状の分散液を室温まで冷却し、そこに蔭酸131.5gおよびニオブ酸32.5gを900mlの蒸留水に溶解した常温の水溶液を加えた。得られた混合液を、窒素ガス雰囲気下30分間激しく攪拌した後、加熱処理し乾燥させた。得られた固体を290℃で5時間焼成した後、窒素ガス気流中において600℃で2時間焼成することにより、金属酸化物の触媒を得た。この触媒の原子比は、 $Mo/V/Sb/Nb=1.0/0.3/0.25/0.12$ であった。

【0009】

【実施例1】参考例1によって得た触媒1500gを用いて、再循環固相反応器において、プロパンの酸化反応を行った。反応器の酸化反応部は内径2.2cm、高さ100cmであり、触媒の再酸化装置部は内径10cm、高さ50cmであった。触媒層の温度が400℃の反応器にプロパン5容量%、窒素35容量%、水蒸気60容量%のガスを接触時間約2秒になるように導入した。触媒再酸化部は400℃に維持し、空気を接触時間10秒になるように流通させた。プロパンの転化率は53.5%、アクリル酸の選択率は63.7%であった。反応器から排出されたガスを室温に冷却し、凝集しなかったガス成分からプロパンおよび少量のプロピレンを回収し、プロパンおよびプロピレンの合計5容量%、窒素35容量%、水蒸気60容量%のガス組成比になるように再度反応器に供給し反応を行ったところ、上記の反応結果とほぼ同様の結果が得られた。

m、高さ50cmであった。触媒層の温度が400℃の反応器にプロパン5容量%、窒素35容量%、水蒸気60容量%のガスを接触時間約2秒になるように導入した。触媒再酸化部は400℃に維持し、空気を接触時間10秒になるように流通させた。プロパンの転化率は53.5%、アクリル酸の選択率は63.7%であった。反応器から排出されたガスを室温に冷却し、凝集しなかったガス成分からプロパンおよび少量のプロピレンを回収し、プロパンおよびプロピレンの合計5容量%、窒素35容量%、水蒸気60容量%のガス組成比になるように再度反応器に供給し反応を行ったところ、上記の反応結果とほぼ同様の結果が得られた。

【0010】

【発明の効果】本発明の方法によれば、プロパンからアクリル酸が高収率で合成できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA08 AA09 BB06A

BB06B BB06C BC26A BC26B

BC26C BC54A BC54B BC54C

BC55A BC55B BC55C BC59A

BC59B BC59C BD02A BD02B

BD02C CB07 CB17 EA01X

EA01Y EA02X EA02Y FB09

FC02

4H006 AA02 AC12 AC46 BA10 BA11

BA12 BA13 BA14 BA19 BA21

BA30 BA75 BA83 BA84 BC10

BC11 BC13 BC30 BD33 BD52

BE30 BS10

4H039 CA65 CC20 CC30